



На правах рукописи

ШАКИРЗЯНОВА Диляра Рафаиловна

**ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИГАЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД
НА КОМПЛЕКСНЫЕ БЕСХЛОРИДНЫЕ УДОБРЕНИЯ
(НА ПРИМЕРЕ ШАРЛЫКСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ)**

Специальность 05.17.01

Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

02 АПР 2009

Казань 2009

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете и ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Хуснутдинов Валерий Алтынбаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Половняк Валентин Константинович
кандидат технических наук
Климович Ольга Викторовна

Ведущая организация: ГОУ ВПО Дзержинский филиал
Нижегородского технического
университета, г. Дзержинск

Защита состоится «21» апреля 2009г. в «14⁰⁰» часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.10 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: г.Казань, ул. Карла Маркса, 68, Зал заседаний Ученого Совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ,
и на сайте университета: www.kstu.ru

Автореферат разослан «17» марта 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Межевич Ж.В.

Актуальность темы. Главной сферой использования калийных и калийно-магниевых солей является производство минеральных удобрений. В структуре мирового производства и рынка калийных удобрений около 90% приходится на хлорид калия, остальное количество - на сульфатные и смешанные соли. Для овощных, плодово-ягодных, бобовых, эфиромасляничных, цитрусовых, картофеля, гречихи наиболее эффективны сульфатные, т.е. бесхлоридные удобрения. Они способствуют повышению качества зерновой и овощной продукции, устойчивости растений к засухе и полеганию, поражению болезнями и вредителями, снижению содержания в них нитратов. Магний входит в состав хлорофилла, участвует в образовании углеводов и эфирных масел.

В настоящее время доля импортной продовольственной продукции в целом по стране превысила 50%, а в крупных городах - 70-75%. Сократить долю импорта позволит лишь увеличение объемов производства собственного продовольствия, кормов и сырья для промышленности путем интенсификации сельскохозяйственного производства, и, прежде всего, на основе широкого применения агрохимических средств.

Природным исходным сырьем для получения бесхлоридных удобрений могут служить полигалитсодержащие породы (ПГСП), которые широко распространены в Южном Предуралье Европейской части России. Одной из перспективных на содержание таких пород является Шарлыкская площадь (Оренбургская область), полигалитсодержащие породы которой послужили исходным материалом для исследований.

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка технологии переработки полигалитсодержащих пород Шарлыкского проявления на комплексные бесхлоридные удобрения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить процесс отделения ПГСП от галита;
- определить оптимальную концентрацию азотной кислоты при выщелачивании ПГСП;
- выяснить вид стабильной твердой фазы, получаемой при обработке полигалита азотной кислотой;
- определить условия нейтрализации азотнокислотной вытяжки полигалита;
- оценить технико-экономическую возможность получения многокомпонентных (НКMgS-, NPKMgS-удобрений) со сбалансированным соотношением питательных веществ.

Объект и предмет исследования. Основным объектом исследования является ПГСП Шарлыкской площади (Оренбургская область). Предметом исследования являлось установление технологических параметров получения комплексных бесхлоридных удобрений из ПГСП Шарлыкской площади методом азотнокислотного выщелачивания.

Методология и методы проведенного исследования. Отделение полигалита от галита проводилось разделением в тяжелой жидкости и растворением в воде. Переработка ПГСП проводилась методом азотнокислотного выщелачивания в термостатируемом сосуде (ультратермостат типа 649).

Определение содержания отдельных компонентов в пробах растворов и осадков проводили по стандартным методикам с использованием современных методов исследования. Водные и кислотные вытяжки готовили по методикам, описанным в литературе. Пересчет полученных результатов из ионной в солевую и минеральные формы также рассчитывались по приведенным в литературе стандартным методикам.

Идентификацию продуктов и установление природы фаз осуществляли рентгенографическим методом с использованием дифрактометра D8 Advance. Для радиационно-гигиенической оценки использовался метод гамма-спектрометрии на спектрометрическом комплексе УСК «ГАММА-ПЛЮС». Термический анализ полигалитсодержащей породы проводился на дериватографе Q-1500D. Определение размеров и формы кристаллов проводили с помощью поляризационного микроскопа «Полам 213». Для определения в породе содержания тяжелых вредных элементов (Cr, Cu, Ag, Hg и Pb) использовали метод ИСП спектроскопии (спектрометр ИСП Optima 2000 DV), а также приближенно-количественный спектральный анализ по 33 элементам на приборе ДФС-8.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые проведено комплексное целенаправленное исследование процесса азотнокислотного выщелачивания полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади.
2. Отделение галит-полигалитовой породы от галита следует проводить методом 3-ступенчатой противоточной отмывки холодной водой. При этом впервые установлено время контактирования породы с водой - 7 минут на каждой ступени.
3. Определена оптимальная концентрация азотной кислоты в реакторе – 19%, что позволило получить максимальный выход полезных компонентов в маточный раствор.
4. Впервые предложено не проводить полное обессульфачивание азотнокислотной вытяжки полигалитовой породы, чтобы часть сульфат-иона оставить в удобрении и сделать его сульфат-содержащим, то есть серосодержащим удобрением.
5. Установлена стабильная твердая фаза при азотнокислотном выщелачивании полигалита. Она представлена в виде ангидрита – безводного сульфата кальция.

Практическая значимость работы

В результате работы получены сложные комплексные бесхлоридные удобрения с различным соотношением питательных элементов, которые можно использовать для различных почвенно-климатических условий и выращиваемых культур. При выпаривании промывных вод (после обогащения породы) получается хлорид натрия, который по своему составу близок к поваренной соли марки «Экстра». В работе проведено осаждение магния из маточного раствора, в результате чего было получено удобрение с более сбалансированным соотношением питательных веществ. В результате осаждения еще одним попутно получаемым продуктом является оксид магния, который широко применяется во многих отраслях промышленности (металлургия, производство синтетического каучука, стекла, резины, бумаги). Полученные данные дают возможность предложить технологическую схему малоотходного производства по получению комплексных бесхлоридных удобрений из полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади методом азотнокислотного выщелачивания.

На защиту выносятся:

- результаты обогащения исследуемой породы методом отмывки;
- результаты по определению стабильной формы твердой фазы при азотнокислотной переработке полигалитовой руды;
- технология азотнокислотного выщелачивания ангидрит-полигалитовой породы Шарлыкской площади;
- результаты исследований получения минеральных комплексных бесхлоридных удобрений.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментальных исследований, расчетов на ЭВМ, а также участии в анализе, обобщении, обсуждении экспериментальных данных, определении стабильной формы твердой фазы и области ее образования, создании технологических основ в исследовании процесса азотнокислотного выщелачивания полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади.

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждались на V студенческой научно-технической конференции «Химическая технология неорганических веществ и материалов» (КГТУ, г.Казань, 2005), 3-й международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (ИПКОН РАН, г.Москва, 2006), научно-практическом семинаре «Перспективы развития химической и нефтехимической промышленности в Республике Татарстан» (КГТУ, г.Казань, 2007), 2-ой международной конференции «Промышленные минералы и научно-технический прогресс» (г.Москва, 2007), 4-ой международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (ИПКОН РАН, г.Москва, 2007), научной сессии по итогам 2007 года (КГТУ, г.Казань, 2008), научно-практической конференции

«Прогноз, поиски, оценка рудных и нерудных месторождений – достижения и перспективы» (ЦНИГРИ, г.Москва, 2008), научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых» (ВИМС, г.Москва, 2008), научном симпозиуме «Неделя горняка 2009» (МГГУ, г.Москва, 2009).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 работы в журналах, включенных в список ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 116 страницах и состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов исследований и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы из 78 источников и приложений. Работа содержит 19 рисунков и 28 таблиц.

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и материалов Казанского государственного технологического университета и в ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Благодарю ведущего научного сотрудника ЦНИИГеолнеруд, кандидата геолого-минералогических наук Вишнякова Андрея Константиновича за консультации по геологической части работы, зам.директора ЦНИИГеолнеруд, доктора геолого-минералогических наук, профессора Лыгину Галию Зиновьевну за консультативную помощь при написании работы и коллектив аналитико-технологического сертификационного испытательного центра.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы.

В первой главе дан обзор теоретических исследований в области получения бесхлоридных удобрений, теоретические и экспериментальные разработки по обогащению и переработке ПГСН, особенности строения и залегания данного минерала.

При рассмотрении методов обогащения ПГСП, т.е. отделения полигалита от галита, выяснено, что наиболее приемлемым является обогащение полигалитсодержащих пород методом отмывки в воде, в основе чего лежит различная растворимость галита и полигалита в воде в зависимости от температуры среды. Данный метод и был принят за основу обогащения ПГСП Шарлыкского участка.

Анализ литературных данных о способах переработки ПГСН позволяет сделать вывод о том, что наибольший интерес представляют процессы разложения полигалита в кислотах. Одним из распространенных технологических процессов переработки полигалита на бесхлоридные комплексные удобрения является азотнокислотное разложение полигалита, отмывого от галита.

Наиболее приемлемым методом переработки ПГСР оказался способ, разработанный во Всероссийском научно-исследовательском институте галургии (ВНИИГ) И.Д. Соколовым и его сотрудниками, заключающийся в азотнокислотном разложении отмытого от NaCl полигалита, обессульфачивании суспензии, фильтровании, отмывке гипса и обезвоживании маточного раствора, что позволило получить удобрения с соотношением питательных веществ $N:K_2O:MgO=1:1,7:0,3$.

При проведении данной научно-исследовательской работы по установлению возможности переработки полигалитсодержащей породы Шарлыкской площади на бесхлоридные комплексные удобрения методом азотнокислотного выщелачивания за основу была принята технология, разработанная во ВНИИГе.

В заключении по главе сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики, использованные при выполнении исследований, а также методы определения химического и фазового состава исходных материалов и полученных продуктов.

В третьей главе представлены исследования, посвященные изучению процесса обогащения полигалитсодержащих пород. Определены условия промывки (способ перемешивания и время).

По результатам проведенных работ смоделирована трехступенчатая противоточная отмывка полигалитовой руды от галита. Промывке подвергалась порода, содержащая 34,67% NaCl. Время отмывки на каждой ступени было установлено 7 мин. Ступени отмывки нумеровались по ходу движения твердой фазы (рис. 1).

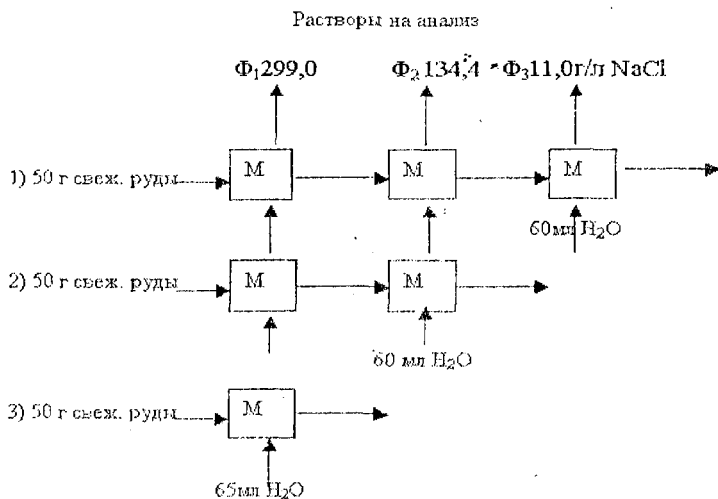


Рисунок 1. Схема отмывки полигалитовой руды от галита

Составы растворов, образующихся после каждой ступени отмывки, в процессе трехступенчатого противоточного процесса, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы растворов трехступенчатой отмывки полигалита от галита

Компоненты	Ступени отмывки		
	1 ступень	2 ступень	3 ступень
Ионный состав, г/л			
SO_4^{2-}	18,22	20,62	13,13
Cl	181,37	81,52	6,67
Ca^{2+}	0,44	0,75	0,58
Mg^{2+}	2,18	2,39	1,49
K^+	6,98	7,65	4,77
Na^+	117,67	52,89	4,33
Солевой состав, г/л			
K_2SO_4	15,54	17,04	7,34
MgSO_4	10,79	11,83	7,38
CaSO_4	1,49	2,54	1,97
NaCl	299,04	134,4	11,0
Сумма солей	326,86	165,8	27,69
Плотность, г/см ³	1,2126	1,112	1,0235

Раствор, полученный при отмывке полигалита от галита, может быть переработан выпариванием с получением поваренной соли марки «Экстра», или, в условиях Оренбургской области, в самосадочную поваренную соль, естественным выпариванием или вымораживанием в искусственных бассейнах.

Проведенная лабораторная переработка насыщенного раствора NaCl, показала, что полученная соль содержит 98,18% NaCl (галит), 1,08% $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидросульфата магния) и 0,78% $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сингениг) и по своему составу очень близка к марке – «высший сорт» (табл.2).

Таблица 2

Составы пищевой соли по ГОСТ 13830-91 и соли, получаемой в результате эксперимента

Содержание компонентов, %	Сорт соли по ГОСТ 13830-91		Соль, получаемая в результате эксперимента
	Экстра	Высший	
NaCl	99,7	98,4	98,18
Ca ²⁺	0,02	0,35	0,1
Mg ²⁺	0,01	0,05	0,11
SO ₄ ²⁻	0,16	0,8	0,93
K ⁺	-	-	0,2
Fe ₂ O ₃	0,005	0,005	не опр.

Четвертая глава посвящена изучению влияния технологических параметров (температура, время процесса и концентрация азотной кислоты) на стабильную форму твердой фазы при азотнокислотной переработке полигалитовой руды и воздействия времени выщелачивания и концентрации кислоты на степень разложения полигалита, а также возможности получения комплексных бесхлоридных удобрений из ПГСП.

Определены стабильные модификации сульфата кальция, кристаллизация которых возможна в растворах азотнокислотного выщелачивания полигалита при 60, 70, 80 и 90°C.

Таблица 3

Стабильные модификации CaSO₄

Температура, °C	Концентрации исходного раствора HNO ₃ , %масс.							
	15			21			25	
	Время, час							
	4	6	8	4	6	8	4	8
60	П→Г→А	П→Г→А	П→Г→А	П→А	П→А	П→А(Г)	П→А	П→А
70	П→А(Г)	-	П→А	П→А(Г)	П→А	П→А	П→А	П→А
80	П→А	-	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А
90	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А	П→А

Примечание: П – полугидрат сульфата кальция CaSO₄·0,5H₂O (бассанит); Г – гипс CaSO₄·2H₂O; А – ангидрит CaSO₄; А(Г) – ангидрит с очень малой (<3%) примесью гипса.

Рентгенофазовый анализ полученных твердых осадков показал, что в растворе выщелачивания полигалита 15%-й HNO₃ при 60°C образуются

осадки ангидрита, содержащие через 4, 6 и 8 часов соответственно ~ 35, ~10 и ~5% гипса.

Полугидрат сначала преобразовался в гипс, который затем превращается в ангидрит, т.е. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ (П→Г→А). В растворах выщелачивания 25%-й HNO_3 , а также в других растворах при 80 и 90°C, полугидрат, видимо, сразу переходил в ангидрит (П→А).

Таким образом, следует ожидать, что при выщелачивании природного полигалита растворами HNO_3 с концентрацией $\geq 15\%$, при температурах $\geq 70^\circ\text{C}$, стабильной твердой фазой будет ангидрит.

Промытый и высушенный осадок, по данным рентгенофазового анализа, состоял, в основном, из ангидрита (более 98%).

В первой серии экспериментов по возможности азотнокислотной переработки ПГСП был исследован режим со следующими параметрами: концентрация азотной кислоты 21%, норма ее (количество) 120% от стехиометрии, начальная температура в реакторе 90°C, время перемешивания 2 часа, скорость вращения мешалки ~ 300 об/мин.

При фильтровании на поверхности твердой фазы начинали образовываться кристаллы. Это говорит о том, что из маточного раствора, несмотря на высокую температуру промывных вод (70°C), начал выпадать осадок. В результате чего происходит потеря ионов калия и магния из раствора. Чтобы этого избежать, концентрация азотной кислоты, используемой для выщелачивания полигалита, была уменьшена (19, 20%) при норме 120%.

Для определения условий нейтрализации в следующем эксперименте брался избыток аммиачной воды (37 мл вместо 32 мл). Опыты проводились с концентрацией азотной кислоты 20%. Трехступенчатая промывка осуществлялась противоточным методом дистиллированной водой $T > 70^\circ\text{C}$. Во второй серии опытов, где для нейтрализации брался избыток аммиачной воды, фильтрация осадка проходила плохо. Время ее на каждой ступени составляло, соответственно, $\tau_1 = 10$ мин.55 сек., $\tau_2 = 11$ мин.20 сек., $\tau_3 = 15$ мин., а в первой серии опытов фильтрация шла 2-3 минуты на каждой стадии.

В связи с образованием в данном эксперименте плохо фильтруемого осадка, обусловленного появлением тонкокристаллического гипса, в последующих опытах для аммонизации раствора выщелачивания брали строго стехиометрическое количество аммиачной воды. Для разбавления кислоты до нужной концентрации и промывки осадка использовались промывные воды предыдущего опыта.

Для приготовления HNO_3 использовали раствор первой промывной воды разбавленного дистиллированной водой. Установлено, что полный возврат крепких промывных вод приводит к общему снижению расхода воды. В связи с уменьшением применяемого количества аммиачной воды,

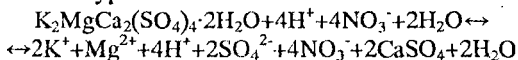
структура осадка улучшалась и время фильтрации составило всего 2-3 минуты на каждой ступени.

В связи с использованием достаточно концентрированных промывных вод для разбавления азотной кислоты и промывки осадка концентрация первой промывной воды в данном опыте получилась высокой.

После 5-кратного использования первой промывной воды для разбавления азотной кислоты в экспериментах выщелачивания полигалита 20%-ной кислотой, на фильтре также образуются кристаллы, что говорит о возможном снижении концентрации HNO_3 . Проведены эксперименты с использованием 19% азотной кислоты. В результате установлено, что на фильтре кристаллы не образуются. Разложение полигалита идет на 98-100%. Поэтому было решено остановиться на концентрации кислоты в 19%.

В работе использовалась проба ПГСП следующего состава (масс.%): полигалит ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - 69,7; магнезит (MgCO_3) - 3,6; галит (NaCl) - 0,7; ангидрит (CaSO_4) - 26,0; нерастворимый в HCl остаток 0,0.

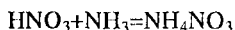
Стехиометрическое количество азотной кислоты для разложения полигалита определяли по уравнению:



Входящий в состав породы магнезит реагирует с азотной кислотой по реакции:



После выщелачивания проводим аммонизацию раствора 25%-ной аммиачной водой:



Состав раствора, полученного в результате аммонизации, и пересчет его на плав представлены в таблице 4.

Таблица 4

Состав аммонизированного раствора и плава

№	Компоненты	Содержание в аммонизированном растворе		Содержание в плаве	
		г	%	г	%
1	H_2O	135,5	69,03	4,0	6,17
2	K_2SO_4	14,11	7,18	14,10	21,75
3	MgSO_4	9,74	4,96	9,74	15,03
4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	4,43	2,26	4,43	6,83
5	NaCl	0,49	0,25	0,49	0,76
6	NH_4NO_3	32,05	16,32	32,05	49,45
7	Σ	196,34	100	64,81	100

Аммонизированный маточный раствор, полученный в данном эксперименте, представляет собой исходный продукт для удобрения.

Поэтому он был выпарен для образования его в твердом виде. Выпаривание проводилось по стандартной методике, в фарфоровой чашке на песчаной бане при периодическом перемешивании стеклянной палочкой. Температура нагрева не должна превышать 120°C, так как при большей температуре соли калия и магния выпадают в виде лангбейнита $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, который обладает небольшой растворимостью. При температуре <70°C стабильной фазой будет шенит (пикромерит) $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, что подтверждается рентгенограммой. Недосток этого варианта – слишком долгое выпаривание. При температуре <120°C будет кристаллизоваться леонит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, который обладает большей растворимостью по сравнению с лангбейнитом и небольшим временем выпаривания.

При выпаривании аммонизированного раствора получается плав со следующим соотношением питательных элементов $N:K_2O:MgO:S=1,58:1,0:0,58:0,68$.

Наличие серы позволяет отнести получаемое удобрение к S-содержащим, что дает возможность компенсировать недостаток серы в почвах.

На рисунке 2 представлена аппаратурно-технологическая схема переработки полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади, созданная в ЦНИИгеолнатур, на основе технологии азотнокислотного выщелачивания полигалита Жилинского месторождения.

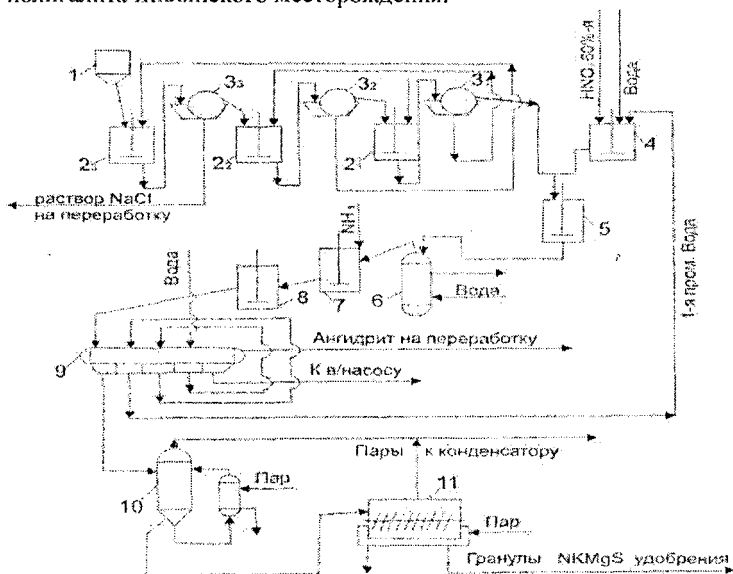


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема переработки полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади

Полигалитовые породы Шарлыкской площади минералогически и петрографически отличаются от пород Жиланского месторождения. Первые содержат значительное количество ангидрита (от 14 до 25%), до 3% кизерита и магнезита и сложены очень мелкозернистым полигалитом. Эти особенности накладывают отпечаток, как на состав получаемого удобрения, так и на технологию переработки исходных пород.

Согласно этой схеме ПГСП, измельченная до крупности -1 мм, из бункера 1 поступает в 3-ю ступень отмытки его от галита, т.е. в растворитель галита 2₃ и последовательно проходит растворители галита 2-ой ступени 2₂ и первой ступени 2₁. Отмывка осуществляется противотоком. В растворитель галита 2₁ подается свежая вода, которая затем проходит через аппараты 2₂ и 2₃. Разделение суспензий осуществляется на вакуум-фильтрах 3₁, 3₂ и 3₃. Из вакуум-фильтра 3₃ раствор отмытки полигалита, насыщенный NaCl и содержащий 15-16 г/л K₂SO₄ и эквивалентное количество MgSO₄ поступает на переработку для получения пищевой соли. Переработка может осуществляться методом искусственного или естественного выпаривания (вымораживания). Отмытая от галита ПГСП отправляется на первую ступень каскада реакторов 5. Сюда же поступает разбавленная азотная кислота из смесителя 4. Суспензия, получившаяся при азотнокислотном выщелачивании полигалитосодержащей составляющей, охлаждается в теплообменнике 6 и поступает в аммонизатор 7, куда через барботер подается аммиак. Аммонизированная суспензия перетекает в созреватель суспензии 8.

Выдержанная аммонизированная суспензия из аппарата 8 поступает на карусельный или ленточный вакуум-фильтр 9. На фильтре 9 происходит разделение суспензии на фильтрат и осадок. Фильтрат подается на выпарку, а осадок на фильтре подвергается трехступенчатой противоточной промывке методом вытеснения. Первая промывная вода подается в смеситель 4 на разбавление азотной кислоты. Фильтрат сначала выпаривают в трехкорпусной выпарной установке с выносными подогревателями и принудительной циркуляцией. Образовавшийся в выпарных аппаратах шлам подвергается гранулированию в аппарате 11 с горизонтальной мешалкой и паровой рубашкой.

Большое содержание магния может препятствовать усвоению калия растениями из почвы. Для изменения соотношения полезных компонентов, а именно уменьшения содержания магния в удобрении, был предложен способ осаждения оксида магния из маточного раствора. Кинетика старения системы Mg(OH)₂ – маточный раствор при разных значениях температуры и мольного отношении $2\text{NH}_3/\text{Mg}^{2+}$ (Ja) была изучена в диссертационной работе на соискание докторской степени Хуснутдинова В.А. При Ja=0,3 осаждается гидроксид магния Mg(OH)₂, из которого получается MgO марки «и».

Полученный оксид магния можно использовать в различных отраслях промышленности (металлургия, производство синтетического каучука, стекла, резины, бумаги).

Таблица 5

Технологические показатели в расчете на 1 т (1000 кг) продукта

№	Показатель	Способ			
		Разработанный ВНИИГом	Разработанные в данной работе		
			I (выпаривание аммонизиров. раствора)	II (с осаждением (MgOH) ₂)	III (с добавлением H ₃ PO ₄ , NH ₃ , KCl)
1	Расход полигалитовой руды, т	1,753	1,05	1,04	1,05
2	Расход HNO ₃ 58%, т	0,722	0,769	0,763	0,769
3	Мел молотый, т	0,583	-	-	-
4	Аммиак (газ), т	-	0,102	0,118	0,135
5	Количество выпариваемой воды, м ³	3,26	0,624	0,653	0,811
6	Отход производства (гипс, ангидрит), т	3,73	0,603	0,600	0,603
7	Соотношение питательных элементов	N:K ₂ O:MgO:S= =1:1,7:0,71:0	N:K ₂ O:MgO:S= =1,58:1,0:0,58:0,68	N:K ₂ O:MgO:S= =1,7:1,0:0,39:0,68	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O:MgO:S= =1,14:0,75:1,0:0,36:0,42
8	Сумма полезных компонентов (K+Mg+N+S+P), %	40,19	39,40	27,42	51,21

При выпаривании аммонизированного раствора, получаемого в экспериментах с осаждением избытка магния аммиачной водой при $J_a=0,3$, получается удобрение с соотношением питательных веществ $N:K_2O:MgO:S=1,7:1,0:0,39:0,68$.

Данная технология позволяет получить также и фосфорсодержащее удобрение (NPKMgS-удобрение), дополнительно сбалансировав содержащееся в них питательные вещества. Наиболее простой для этого способ – введение в технологический поток экстракционной фосфорной кислоты, например, с Мелеузовского химзавода (Башкоркостан). С целью разработки такой технологии был поставлен лабораторный эксперимент. Для получения NPKMgS-удобрения в аммонизированный раствор были добавлены фосфорная кислота и хлорид калия. Получается удобрение с соотношением питательных элементов $N:P_2O_5:K_2O:MgO:S=1,14:0,75:1,0:0,36:0,42$.

Проведенные эксперименты показали, что из полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади можно получить комплексные бесхлоридные NPKMgS-удобрения, так и комплексное фосфорсодержащее NPKMgS-удобрение с различным соотношением питательных элементов в зависимости от почвенно-климатических условий и выращиваемых культур.

ВЫВОДЫ

1. Разработана малоотходная технологическая схема получения комплексных удобрений с соотношением питательных элементов $N:K_2O:MgO:S=1,58:1,0:0,58:0,68$ и $N:K_2O:MgO:S=1,7:1,0:0,39:0,68$, а также сложного комплексного фосфорсодержащего удобрения с соотношением $N:P_2O_5:K_2O:MgO:S=1,14:0,75:1,0:0,36:0,42$. Применение предлагаемой технологии позволяет снизить количество образующихся отходов (ангидрита) с 3,7 т до 0,6 т, сократить количество выпариваемой воды с 3,2 м³ до 0,62 м³ на 1 т продукта и избежать использования жженой извести.

2. Максимальное отделение галита от полигалитовой руды Шарлыкской площади проводится методом трехступенчатой противоточной отмывки, время отмывки на каждой ступени было установлено 7 минут.

3. Найдены оптимальные значения азотнокислотного выщелачивания полигалита: концентрация азотной кислоты - 19%, время перемешивания - 2 часа.

4. При выщелачивании полигалита растворами HNO_3 с концентрацией $\geq 15\%$, при температурах $\geq 70^\circ C$, стабильной твердой фазой будет ангидрит. Результаты подтверждены рентгенографическим методом анализа. Для аммонизации раствора выщелачивания нужно брать такое количество аммиачной воды, чтобы pH раствора был равен 4-5.

5. Для получения гранул безводного легкорастворимого удобрения температура выпаривания должна быть в интервале $100-120^\circ C$.

При этом соли калия и магния образуются в виде леонита. При большей температуре выпаривания соли калия и магния осаждаются в виде лангбейнита, который является труднорастворимой солью.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Хуснутдинов, В.А. Стабильная форма твердой фазы при азотнокислотной переработке полигалитовой руды / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2006. - №3. - С.57-59.

2. Хуснутдинов, В.А. Отделение полигалитовой породы от галита / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2006. - №3. - С.59-63.

3. Вишняков, А.К. Полигалитовые породы - новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова, В.И.Габдрахманова // Разведка и охрана недр. Москва, 2007. - №11. - С.29-33.

4. Хуснутдинов, В.А. Гидратация ангидрита - отхода азотно-кислотной переработки полигалита / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // V студенческая научно-техническая конференция «Химическая технология неорганических веществ и материалов». – Казань, 2006. – С.111-116.

5. Хуснутдинов, В.А. Получение ангидрита в жидких средах / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // V студенческая научно-техническая конференция «Химическая технология неорганических веществ и материалов». – Казань, 2006. – С.116-122.

6. Хуснутдинов, В.А. Обогащение полигалитовой породы путем отделения от галита / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // 3 международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». Москва, 2006. – С.176-177.

7. Хуснутдинов, В.А. Переработка полигалитсодержащих пород на бесхлорные комплексные удобрения / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // 2-ая международная конференция «Промышленные минералы и научно-технический прогресс». Москва, 2007. – С.62-64.

8. Хуснутдинов, В.А. Обогащение и переработка полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади методом азотнокислотного выщелачивания / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // 4 международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». Москва, 2007. – С.250-252.

9. Хуснутдинов, В.А. Переработка полигалитсодержащих пород методом азотнокислотного выщелачивания и оценка влияния технологических параметров на степень извлечения полезных компонентов в

продукт / В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова // Тезисы докладов научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых». Москва, 2008. – С.153-154.

10. Вишняков, А.К. Добыча и переработка полигалитсодержащих пород Шарлыкской площади / А.К.Вишняков, Д.Р.Шакирзянова, Л.П.Козленева // Сборник тезисов докладов научно-практической конференции «Прогноз, поиски, оценка рудных и нерудных месторождений – достижения и перспективы». Москва, 2008. – С.45-47.

11. Шакирзянова, Д.Р. Азотнокислотное выщелачивание полигалитовой породы / Д.Р.Шакирзянова, В.А. Хуснутдинов, А.К.Вишняков // Научная сессия (4-8 февраля 2008г.) Аннотации сообщений. Казань, 2008. - С.31.

Заказ 56

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68